

**ГРАФИТЫ И ГРАФИТОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В КАЧЕСТВЕ МИКРОВОЛНОВЫХ АКЦЕПТОРОВ В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР****А.Н. Заритовский, Е.Н. Котенко, С.В. Грищук, В.А. Глазунова, Г.К. Волкова**

Александр Николаевич Заритовский (ORCID 0009-0001-1614-3087), Елена Николаевна Котенко (ORCID 0009-0001-2026-7322)\*, Светлана Владимировна Грищук (ORCID 0009-0006-0103-1898)

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, ул. Розы Люксембург, 70, Донецк, Донецкая народная республика, Российская Федерация, 283048  
E-mail: zaritovski@gmail.com, likakot@yandex.ru\*, sgrishchuk@yandex.ru

Валентина Александровна Глазунова (ORCID 0009-0009-8804-2136), Галина Кузьминична Волкова (ORCID 0000-0002-0765-5558)

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, ул. Розы Люксембург, 72, Донецк, Донецкая народная республика, Российская Федерация, 283048  
E-mail: glasunova-2007@rambler.ru, volkova9586@mail.ru

*В работе рассмотрен ряд твердых углеродных материалов в качестве веществ-акцепторов, аккумулирующих и преобразующих микроволновую (МВ) энергию в тепловую в процессах синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) с использованием энергии сверхвысококачественного электромагнитного поля. В роли акцепторов исследованы графиты различных марок, терморасширенный графит (ТРГ), оксиды графита, активированные угли, кокс доменный, сажа. Как предшественник металлического катализатора и донор углерода использовался ферроцен. Эксперименты осуществлялись обработкой МВ излучением частотой 2450 МГц и мощностью 1 кВт смеси материала-акцептора и ферроцена в соотношении 1 : 1. В большинстве опытов процесс сопровождался образованием микродуговых разрядов, приводящих к быстрому росту температуры реакционной смеси. Исследование структуры и морфологии полученных углеродных материалов проводилось методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Обнаружено, что эксперименты с участием большинства изученных микроволновых акцепторов приводят к образованию углеродных наноструктур, состоящих, главным образом, из многостенных углеродных нанотрубок характерной «спичечной» морфологии с диаметрами в интервале 16-90 нм и малослойных графеновых частиц. В продуктах синтеза, помимо основных компонентов, зафиксированы углеродные структуры иной морфологии. Так, в процессах с участием графита МККЗ идентифицированы бамбукообразные УНТ и гигантские углеродные трубки диаметром до 450 нм и длиной до нескольких микрометров. В случае ТРГ зарегистрированы тороидальные нанотрубки, тогда как в реакциях с активированным углем АГ-3 наблюдается образование УНТ спиральной морфологии. Установлено, что исследованные акцепторы демонстрируют высокую микроволновую активность. Найдено, что термотрансформирующие свойства графита, ТРГ и кокса находятся на одном уровне и значительно превышают таковые для активных углей и сажи.*

**Ключевые слова:** микроволновые акцепторы, углеродные наноструктуры, ферроцен

**Для цитирования:**

Заритовский А.Н., Котенко Е.Н., Грищук С.В., Глазунова В.А., Волкова Г.К. Графиты и графитоподобные материалы в качестве микроволновых акцепторов в процессах синтеза углеродных наноструктур. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 3. С. 64–75. DOI: 10.6060/ivkkt.20256803.7098.

**For citation:**

Zaritovskii A.N., Kotenko E.N., Grishchuk S.V., Glazunova V.A., Volkova G.K. Graphites and graphite-like materials as microwave acceptors in the synthesis of carbon nanostructures. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 3. P. 64–75. DOI: 10.6060/ivkkt.20256803.7098.

## GRAPHITES AND GRAPHITE-LIKE MATERIALS AS MICROWAVE ACCEPTORS IN THE SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES

A.N. Zaritovskii, E.N. Kotenko, S.V. Grishchuk, V.A. Glazunova, G.K. Volkova

Aleksandr N. Zaritovskii (ORCID 0009-0001-1614-3087), Elena N. Kotenko (ORCID 0009-0001-2026-7322)\*, Svetlana V. Grishchuk (ORCID 0009-0006-0103-1898)

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Roza Luxemburg st., 70, Donetsk, DPR, 283048, Russia

E-mail: zaritovski@gmail.com, likakot@yandex.ru\*, sgrishchuk@yandex.ru

Valentina A. Glazunova (ORCID 0009-0009-8804-2136), Galina K. Volkova (ORCID 0000-0002-0765-5558)

Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, Roza Luxemburg st., 72, Donetsk, DPR, 283048, Russia

E-mail: glazunova-2007@rambler.ru, volkova9586@mail.ru

*The work examines a number of solid carbon materials as acceptors that accumulate and convert microwave (MW) energy into thermal energy in the processes of synthesis of carbon nanotubes (CNTs) using the energy of microwave electromagnetic field. Graphites of different grades, thermally expanded graphite (TEG), graphite oxides, activated carbons, blast furnace coke, and carbon black have been studied as acceptors. Ferrocene was used as a metal catalyst precursor and carbon donor. The experiments were carried out by treating a mixture of acceptor and ferrocene in a 1 : 1 ratio with MW radiation of 2450 MHz frequency and 1 kW power. In most experiments, the process was accompanied by the formation of micro-arc discharges, leading to a rapid increase in the temperature of reaction mixture. The structure and morphology of the obtained carbon materials were investigated by electron microscopy and X-ray phase analysis. It was shown that experiments involving most of the studied microwave acceptors lead to the formation of carbon nanostructures, consisting mainly of multi-walled carbon nanotubes of characteristic “match” morphology with diameters in the range of 16-90 nm and few-layer graphene particles. In addition to the main components, the synthesis products contain carbon structures of a different morphology. Thus, in processes involving MKKZ graphite, bamboo-shaped CNTs and giant carbon tubes with a diameter of up to 450 nm and a length of up to several micrometers were identified. In the case of TEG, toroidal nanotubes were recorded, while in reactions with AG-3 activated carbon, the formation of CNTs with a helical morphology was observed. It was established that the studied acceptors demonstrate high microwave activity. It was found that the thermotransforming properties of graphite, TEG and coke are at the same level and significantly exceed those for active carbons and carbon black.*

**Keywords:** microwave acceptors, carbon nanostructures, ferrocene

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается интенсификация исследований в области поиска материалов на основе углерода для результативного и высокопроизводительного синтеза углеродных наноструктур (УНС), которые характеризуются комплексом уникальных физико-химических ха-

рактеристик, определяющих их практическое приложение в различных сферах [1, 2].

Устойчивые позиции в области синтеза УНС начинают занимать методы, связанные с использованием для получения углеродных нанотрубок (УНТ) энергии электромагнитного поля сверхвысоких частот (СВЧ) или микроволновой (МВ) энергии, основное назначение которой заключа-

ется в содействии созданию температурных показателей, необходимых для проведения химических превращений.

В основе микроволнового нагрева лежит преобразование энергии сверхвысокочастотного электромагнитного излучения в тепловую при поглощении ее обрабатываемым сырьем или его составными частями.

Способность реагирующих материалов нагреваться в поле СВЧ при фиксированной частоте излучения определяется поглощенной микроволновой мощностью, которая преобразуется в тепло в зависимости от напряженности электрического поля и диэлектрических параметров реакционной среды и ее компонентов [3-8]. Процесс имеет ряд преимуществ по сравнению с обычным кондуктивным нагревом за счет объемного и бесконтактного нагрева [9], а методы микроволнового воздействия выгодно отличаются технологичностью и экологической безопасностью.

Большинство материалов, представляющих интерес в качестве потенциальных прекурсоров для синтеза углеродных нанотрубок, практически не взаимодействуют с микроволновым излучением, и для их эффективного нагрева с последующим химическим превращением в реакционную смесь вводятся добавки, обладающие высокой поглощательной способностью МВ излучения, называемые микроволновыми поглотителями или акцепторами микроволнового излучения.

Такие добавки обладают способностью эффективно преобразовывать электромагнитную энергию в тепловую за счет молекулярных взаимодействий с электрической компонентой электромагнитного поля и содействуют косвенному нагреву реагирующих компонентов [10].

Исследования микроволнового синтеза УНТ позволили установить ряд устойчивых углеродных соединений твердого агрегатного состояния, которые активно поглощают электромагнитное излучение и благоприятствуют нагреву реакционных сред до температур, достаточных для проведения синтеза углеродных нанотрубок. Отмечена важная роль в процессе нагрева изученных веществ-акцепторов межфазной поляризации Максвелла-Вагнера-Силларса, возникающей из-за скопления зарядов на границе раздела, и джоулевого нагрева, связанного с электропроводностью веществ, характеризующихся наличием графитовых плоскостей с делокализованными  $\pi$ -электронами [11].

Морфология, размер и плотность частиц исследованных материалов, таких как графит, активированный уголь, углеродное волокно и других

структур, содержащих проводящие графеновые компоненты, т. е. характеризующихся высоким значением фактора диэлектрических потерь либо высокой электронной или ионной проводимостью, также влияют на процесс их микроволнового нагрева [12].

Следует отметить, что вещества из указанной группы в результате поглощения МВ энергии, помимо нагрева реагирующих веществ, сами способны преобразовываться (активироваться, разлагаться, перегруппировываться и пр.), т. е. являются активными прекурсорами, участвующими в синтезе новых углеродных структур в качестве источника углерода [10, 13-19].

Благодаря эффективному взаимодействию с МВ излучением, высокой теплопроводности, инертности по отношению ко многим химическим соединениям и, наконец, доступности, графит представляет собой наиболее предпочтительный материал из ряда микроволновых акцепторов, которые успешно применяются в термических реакциях, требующих высоких температур, при использовании реагентов, имеющих низкие диэлектрические потери и недостаточно нагреваемых под действием МВ излучения. В ряде работ [13, 15-17, 20-27] изложены результаты исследований микроволнового синтеза углеродных нанобъектов с участием графита, приведены основные параметры графита, используемого в экспериментах, описаны условия проведения процессов.

Высокая способность к трансформации высокочастотной электромагнитной энергии, которая вызывает интенсивное выделение тепла и сопровождается образованием трехмерных 3D наноструктур из углеродных нанотрубок, закрепленных на графеновых плоскостях, зафиксирована для оксида графита и терморасширенного графита (ТРГ, графена) [28-31].

Распространение в химии наноструктурных объектов получили микроволновые синтезы УНТ с использованием углеродного волокна. Ряд авторов с успехом использовали углеродное волокно как материал, интенсивно поглощающий микроволновую энергию, инициирующий выделение большого количества тепла в реакционной зоне вплоть до возникновения электрических дуг на концах волокна и способствующий образованию многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) [32-35].

Гораздо меньше сообщений об использовании в роли акцепторов-нагревателей при микроволновом синтезе углеродных наноструктур таких материалов, как активные угли, сажа, кокс, каменные угли, содержащих в качестве структурных элементов графитовые фрагменты [36, 37].

К этой же группе микроволновых углеродных поглотителей, на наш взгляд, можно отнести биоуголь, промежуточно образующийся на первой стадии при карбонизации растительного сырья и участвующий в последующих стадиях синтеза УНТ как акцептор МВ энергии и донор углерода [6, 38].

Следует отметить, что приведенная в литературе информация, связанная с использованием твердых углеродных соединений-трансформаторов микроволновой энергии в МВ синтезе углеродных наноструктур, носит разрозненный, несистемный характер, что, в определенной степени, затрудняет выбор поглотителя, активно преобразующего МВ энергию, и усложняет подбор условий проведения процесса, направленных на образование целевых продуктов.

Задача исследования состоит в расширении ассортимента и установлении особенностей поведения твердых углеродных материалов, характеризующихся комплексом свойств, в первую очередь, микроволновой активностью, позволяющих осуществлять синтез углеродных наноструктур с максимальной эффективностью.

В роли углеродных веществ-акцепторов, являющихся своеобразным термическим инструментом процесса, т. е. аккумулирующих и преобразующих микроволновую энергию в тепловую, исследованы графиты марок МККЗ, ГТ-2, С-3, П, терморасширенный графит, активные угли АГ-3 и БАУ, кокс доменный КДМ-1 и сажа марки П 803. Твердые кусковые материалы перед использованием дробились и рассеивались с отбором необходимых фракций. В качестве вещества, активно участвующего в процессе получения углеродных наноструктур, использовался ферроцен (дициклопентадиенил железо (II)) – типичный реагент из группы металлоорганических соединений сэндвичевого типа. Следует отметить, что ферроцен и другие металлоценовые структуры являются удобными реагентами бифункционального типа, выполняющими одновременно функции катализатора процесса и донора углерода в синтезе УНТ различными методами [24, 39].

Выбор соотношения реагентов основан на результатах, изложенных в опубликованных работах, связанных с изучением влияния соотношения компонентов в системе «акцептор МВ-реагент (прекурсор)» на протекание микроволновых процессов синтеза углеродных нанотрубок с участием углеродного акцептора и ферроцена, в которых массовое соотношение 1:1 являлось точкой отсчета (изначальным соотношением), с последующим варьированием содержания одного из компонентов в сторону увеличения или уменьшения [17, 22, 24, 40].

Длительность микроволновой обработки обусловлена известными данными о том, что процесс синтеза УНТ в системе графит-ферроцен происходит по времени до 3 мин, сопровождается образованием горячих точек за счет микродуговых разрядов (микроплазмы), которые играют важную роль в росте нанотрубок. При этом образование плазмы, наблюдаемой в каждой реакции, должно быть минимальным [26]. Исследования показали, что циклическая минутная обработка смеси является специфическим способом регулирования интенсивности микроплазмы. Одноминутный цикл оказался одинаково приемлемым интервалом для протекания процесса в экспериментах с разными акцепторами, различающимися диэлектрическими параметрами, и поэтому был выбран для проведения опытов.

Эксперименты по микроволновому каталитическому синтезу проводили в мультимодовой микроволновой печи Scarlett, переоборудованной для отвода газообразных продуктов реакции.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение микроволновой активности исследуемых веществ выполнялось путем непродолжительной обработки МВ излучением частотой 2450 МГц и мощностью 1 кВт смеси углеродного материала-акцептора и ферроцена, взятых в массовом соотношении 1:1. Процесс реализовывался без защиты реакционной массы инертной атмосферой циклически по 1 мин в течение 3-5 мин. В большинстве опытов в ходе реакции наблюдалось образование микродуговых разрядов, приводящих к быстрому повышению температуры смеси реагирующих компонентов. Реакционную массу последовательно промывали раствором соляной кислоты, изопропиловым спиртом и водой. Полученные продукты сушили при 120 °С.

Исследование морфологии поверхности и внутренней структуры углеродных наноматериалов проводили с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа JSM-6490LV (Япония) и просвечивающего микроскопа JEM-200A фирмы «JEOL».

Особенности структуры полученных углеродных наноматериалов исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра «ДРОН-3» с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения, длина волны  $\lambda_\alpha = 1,54181 \text{ \AA}$  ( $U = 30 \text{ кВ}$ ,  $I = 20 \text{ мА}$ ). Индексирование плоскостей ( $hkl$ ) проводили в рамках гексагональной ячейки. Процедуру деконволюции отражений выполняли с помощью программы Origin.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов установлено, что опыты с участием графитов различных марок одинакового фракционного состава приводят к образованию, согласно данным приборных методов анализа, смеси углеродных наноструктур с выходом 33-39%, основным компонентом которой являются многостенные углеродные нанотрубки. На рис. 1 представлены результаты электронной микроскопии полученных продуктов.

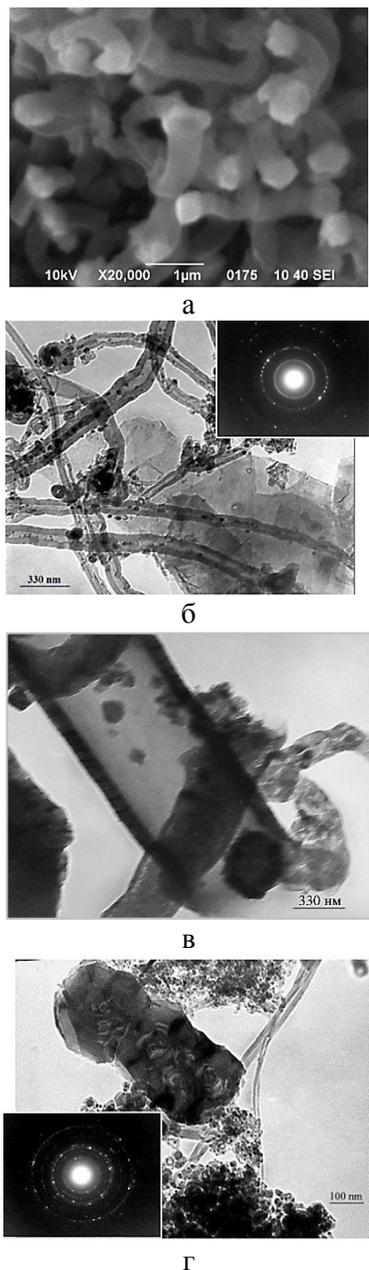


Рис. 1. СЭМ- и ПЭМ-микрофотографии продуктов МВ обработки смеси ферроцена и графитов: (а, б, в) МККЗ, (г) С-3  
 Fig. 1. SEM and TEM micrographs of the products of MW processing of a mixture of ferrocene and graphites: (a, б, в) MKKZ, (г) S-3

Микрофотографии демонстрируют пучки многостенных углеродных нанотрубок с диаметрами 16-70 нм характерной «спичечной» морфологии с наночастицами железа на концах (рис. 1 а, б), гигантские углеродные трубки диаметром до 450 нм и длиной до нескольких микрометров (рис. 1 в), луковичные наночастицы (рис. 1 г). Кроме того, процессы синтеза сопровождаются образованием инкапсулированных в углеродные сферы частиц катализатора, а также графеновых пакетов, имеющих слоистую структуру. Образующиеся графеновые нанолиты большой площади прозрачны и деформированы, что указывает на небольшое число составляющих атомных слоев. Анализ картин электронной микродифракции подтвердил фазы многослойных углеродных нанотрубок, которые, благодаря упорядоченной периодической упаковке атомов углерода, формируют на электронограммах размытое дебаевское кольцо, характерное для поликристаллических образцов. Наложенные рефлексы гексагональной структуры принадлежат турбостратному углероду, состоящему всего из нескольких разориентированных графеновых слоев.

Образование углеродных нанотрубок, вероятно, происходит по общепринятому механизму через последовательные процессы термораспада ферроцена с образованием свободных атомов железа, которые осаждаются на дефекты графитового кристаллита и служат центрами образования и роста нанотрубок. На рис. 2 представлен процесс роста УНТ.

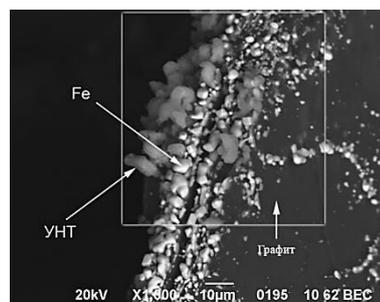
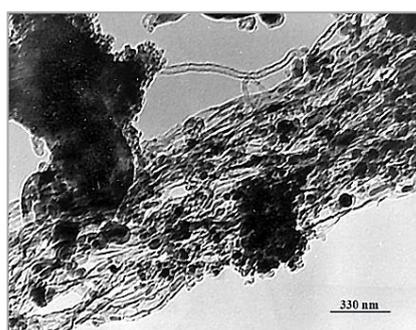


Рис. 2. СЭМ-микрофотография, демонстрирующая процесс роста углеродных нанотрубок  
 Fig. 2. SEM micrograph showing the growth process of carbon nanotubes

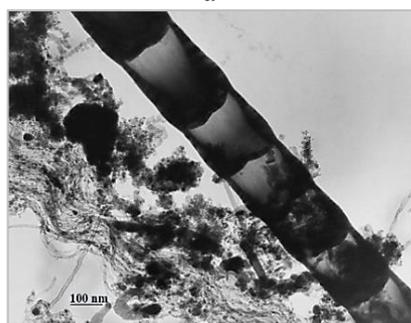
Формирование в процессе синтеза изогнутых УНТ очевидно связано с неоднородностью тепловых свойств реакционной среды, в то время как образование гигантских трубок может быть обусловлено большим размером каталитического кластера железа, в который агрегируют наночастицы железа. Это объяснение становится обоснованным, учитывая, что диаметр УНТ определяется размером каталитических частиц.

Как показали эксперименты, использование в опытах донора углерода (ферроцена) в кристаллическом состоянии или в виде растворов в этаноле не оказывает существенного влияния на протекание процесса синтеза УНТ, о чем свидетельствуют данные ПЭМ.

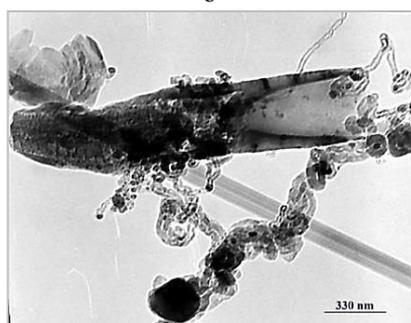
В то же время, снижение концентрации ферроцена в смеси с графитом до 10% приводит к формированию более упорядоченных пучков углеродных нанотрубок одинакового диаметра (рис. 3 а), а также углеродных трубок большого диаметра, в том числе бамбукообразных (рис. 3 б, в).



а



б



в

Рис. 3. ПЭМ-микрофотографии продуктов МВ обработки смеси графита МККЗ и ферроцена  
Fig. 3. TEM micrographs of the products of MW processing of a mixture of МККЗ graphite and ferrocene

Изменение соотношения реагентов в сторону увеличения содержания ферроцена в реакционной смеси интенсифицирует процесс синтеза многослойных углеродных нанотрубок.

Заслуживающие внимания результаты получены при изучении микроволновой эффективности соединений графита.

Так, при проведении экспериментов с терморасширенным графитом по результатам ПЭМ среди продуктов реакции, полученных с выходом 30-34% и представляющих собой набор нанотрубок различной дисперсности, зафиксированы углеродные нанотрубки тороидальной морфологии (рис. 4).

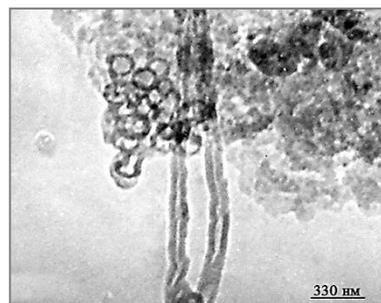
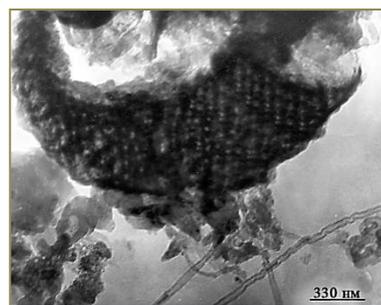
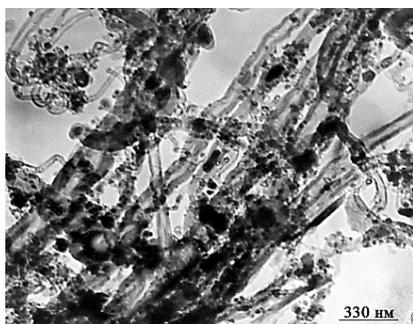


Рис. 4. ПЭМ-микрофотографии нанотороидов в продуктах МВ обработки смеси ТРГ и ферроцена  
Fig. 4. TEM micrographs of nanotoroids in the products of MW processing of a mixture of ТРГ and ferrocene

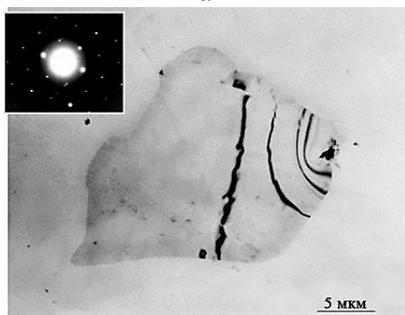
До настоящего времени не было описано получение подобных структур в рамках метода микроволнового синтеза. Однако этот факт становится объяснимым с учетом имеющихся данных о синтезе тороидальных углеродных нанотрубок при высоких температурах. К тому же, формирование таких структур может быть результатом последующего взаимодействия линейных углеродных нанотрубок с микроволнами, что приводит к частичной перестройке их углеродной структуры и образованию нанотороидов, представляющих самостоятельный интерес для оптической и электронной промышленности.

Несколько иные результаты получены в процессах МВ синтеза УНС из ферроцена при использовании в качестве углеродных микроволновых акцепторов оксидов графита, различающихся степенью окисленности и полученным окислением графита азотной (оксид графита  $ОГ1$ ) или смесью азотной и серной кислот (оксиды  $ОГ2$  и  $ОГ3$ ).

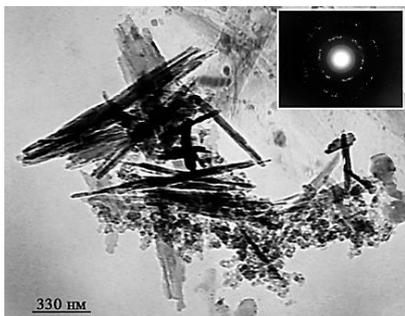
Оказалось, что применение в процессе соединения *ОГ1* приводит к образованию многостенных углеродных трубок с диаметрами от 16 нм, содержащих внутри частицы металла (рис. 5 а).



а



б



в

Рис. 5. ПЭМ-микрофотографии продуктов МВ обработки смеси ферроцена и оксидов графита: (а) *ОГ1*, (б) *ОГ2*, (в) *ОГ3*  
 Fig. 5. TEM micrographs of the products of MW processing of a mixture of ferrocene and graphite oxides: (a) *OG1*, (b) *OG2*, (c) *OG3*

При использовании в реакции с ферроценом оксида *ОГ2* получены малослойные графеновые листы микронных размеров. Дифракционная картина демонстрирует рефлексы гексагональной структуры, причем интенсивности внутреннего круга выше, чем внешнего, что является признаком однослойной графеновой пленки (рис. 5 б).

В случае же аналогичного процесса с участием в роли МВ акцептора соединения *ОГ3* на микрофотографиях продуктов синтеза обнаружены наноскрулки, образующиеся из разориентированных графеновых листов (рис. 5 в).

Строение зафиксированных с помощью электронной микроскопии нанокристаллических структур, полученных с использованием графита различных марок и его соединений, подтверждено методом рентгенофазового анализа.

Согласно РФА, наблюдаемые на дифрактограммах рефлексы *001* обладают низкой интенсивностью по сравнению с исходными веществами, сдвинуты в область малых углов  $2\theta$  и несимметричны, что указывает на присутствие в образцах других углеродных фаз. Несовпадение положений расчетных линий *002* с экспериментальными также свидетельствует о неоднородности состава образцов. Основная фаза в структуре синтезированных нанокристаллических материалов определена путем вычисления истинного положения максимума рефлекса *002*.

Для определения природы и количества фаз в полученных продуктах синтеза проведена процедура деконволюции основного пика *002*. На рис. 6 представлены дифрактограмма и деконволюция пика *002* продукта МВ обработки смеси ТРГ и ферроцена. Оказалось, что рефлексы в области углов скольжения графитоподобной фазы имеют сложную форму и являются суперпозицией нескольких профилей, каждому из которых отвечает свое межплоскостное расстояние.

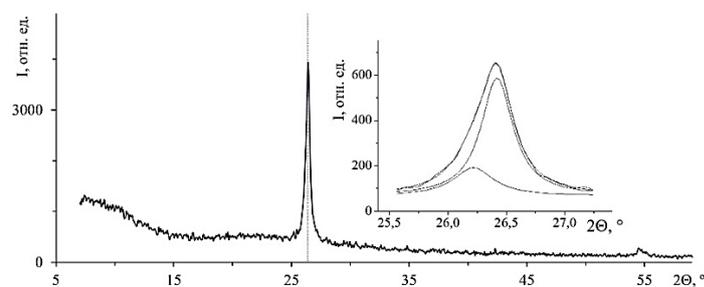


Рис. 6. Дифрактограмма и деконволюция пика *002* продукта МВ обработки смеси ТРГ и ферроцена  
 Fig. 6. Diffractogram and (*002*) peak deconvolution of the product of MW processing of a mixture of TEG and ferrocene

Аналогичные вычисления выполнены также для других синтезированных продуктов МВ обработки графита различных марок и его соединений с ферроценом. Результаты расчетов по данным рентгенофазового анализа представлены в табл. 1.

Полученные значения межплоскостных расстояний для основной и первых двух фаз исследованных образцов в первом приближении соответствуют МУНТ различной структурной упаковки. Рассчитанная третья фаза может соответствовать структуре турбостратного углерода.

Таблица 1

Результаты деконволюции профилей 002 для рассчитанных фаз продуктов МВ обработки графита различных марок и его соединений с ферроценом

Table 1. Results of (002) profiles deconvolution for calculated phases of the products of MW processing of graphite of different grades and its compounds with ferrocene

Тип углеродного материала	Параметр	Фаза			
		Основная	I	II	III
Графит МККЗ, (0,1-0,4 мм)	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,44	26,42	26,35	26,28
	$d_{(002)}, \text{Å}$	3,371	3,374	3,383	3,409
-/- МККЗ, (0,1-0,2 мм)	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,42	26,37	26,31	26,24
	$d_{(002)}, \text{Å}$	3,373	3,379	3,388	3,406
-/- ГТ-2, (0,1-0,2 мм)	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,42	26,45	26,38	26,30
	$d_{(002)}, \text{Å}$	3,373	3,369	3,378	3,398
-/- С-3, (0,1-0,2 мм)	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,42	26,32	26,43	–
	$d_{(002)}, \text{Å}$	3,373	3,386	3,373	–
-/- П, (0,1-0,2 мм)	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,49	26,43	26,25	–
	$d_{(002)}, \text{Å}$	3,365	3,372	3,385	–
ТРГ	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,46	26,42	–	26,22
	$d_{(002)}, \text{Å}$	3,376	3,373	–	3,400
Оксид графита ОГИ	$2\Theta(\text{расч.}), ^\circ$	26,35	26,31	–	26,14
	$d_{(002)}, \text{Å}$	3,382	3,388	–	3,405

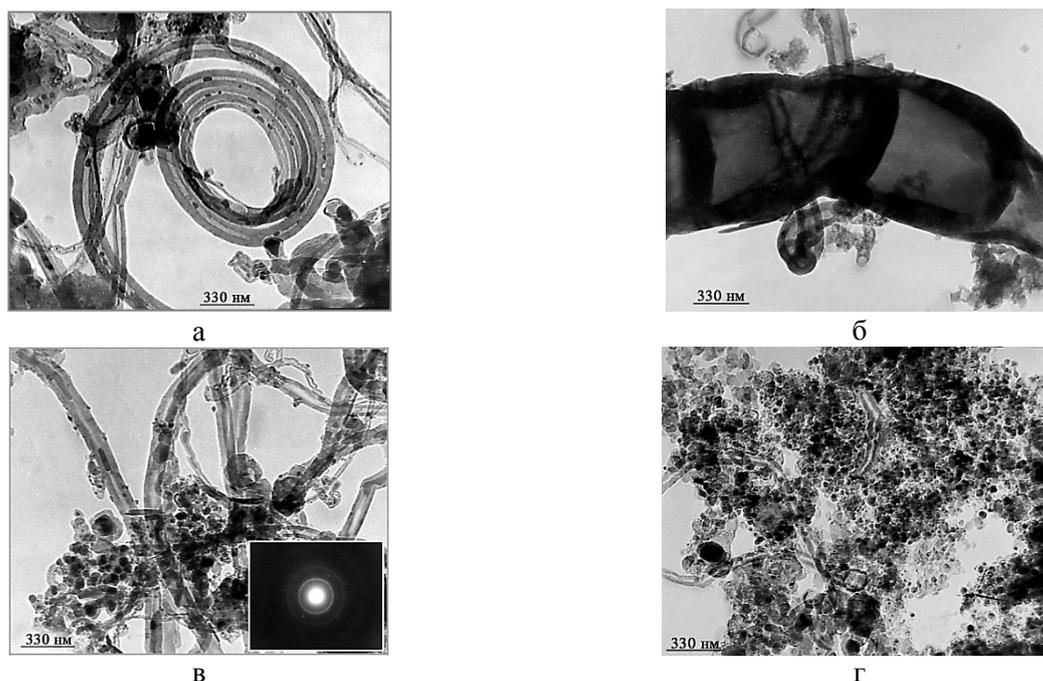


Рис. 7. ПЭМ-микрофотографии продуктов МВ обработки смеси ферроцена и: (а) активированного угля АГ-3, (б) активированного древесного угля марки БАУ, (в) кокса, (г) сажи

Fig. 7. TEM microphotographs of the products of MW processing of a mixture of ferrocene and: (a) AG-3 activated carbon, (b) activated charcoal of BAC grade, (c) coke, (d) carbon black

С целью расширения ряда доступных углеродных материалов, которые могут быть вовлечены в процесс сверхвысокочастотного синтеза углеродных наноструктур, проведены исследования по использованию в качестве потенциальных МВ рецепторов активированных углей различных марок, кокса и сажи.

Угли так же, как и сажа, относятся к категории материалов с графитовой структурой и представляют собой разновидность микрокристаллического углерода, характеризующегося особым турбостратным строением, которое проявляется в отсутствии трехмерной упорядоченности графитовых слоев. В зависимости от способа получения в

состав активированных углей могут входить до двух третей аморфного углерода. Большая удельная поверхность и высокая проводимость делают их эффективными акцепторами микроволнового излучения. Полупроводниковые свойства сажи и ее реакционная способность из-за большого количества активных центров на развитой удельной поверхности также оказывают влияние на микроволновой процесс и морфологию синтезированных УНС. Основные характеристики структуры каменноугольного кокса, определяющие его физико-химические свойства, включают высокую степень организации ароматических слоев, достаточно близкую к слоистой гексагональной структуре графита, но отличающуюся неполной упорядоченностью, также делают возможным его применение как микроволнового акцептора.

На рис. 7 представлены микрофотографии образцов, полученных в процессах синтеза УНС с участием ферроцена, где в роли поглотителей-преобразователей микроволновой энергии в тепловую выступали активированные угли марок АГ-3 и БАУ, кокс и сажа.

По результатам электронной микроскопии углеродная масса, образовавшаяся в результате МВ обработки смеси активированного угля АГ-3 и ферроцена с выходом 18-21%, представляет собой смесь из многостенных углеродных трубок различного диаметра и формы. Особый интерес вызывают МУНТ, имеющие диаметр около 80-90 нм и спиральную (пружинную) морфологию (рис. 7 а). Обнаружение подобных нанотрубок и исследование их свойств открывают новые возможности для их применения.

ПЭМ-изображения продуктов, полученных с использованием в качестве МВ рецептора активированного древесного угля БАУ фракции 0,5-2 мм, демонстрируют лишь небольшое количество МУНТ разного диаметра. При использовании в экспериментах с ферроценом БАУ более мелкой фракции зафиксированы нанотрубки различной морфологии и довольно внушительных размеров (рис. 7 б).

Применение в синтезе углеродных наноструктур кокса как акцептора МВ энергии способствует энергичному протеканию процесса, сопровождается сильным свечением, что делает его близким к таковому при использовании графитовых акцепторов и приводит к образованию УНС с выходом 29-32%. На ПЭМ-микрофотографии, представленной на рис. 7 в, наблюдаются углеродные нанотрубки с диаметрами от 20 до 100 нм. Микроэлектронограмма подтверждает формирование

УНТ и малослойных частиц графита. Зафиксированы также наночастицы железного катализатора, закапсулированные в углеродные оболочки.

На ПЭМ-изображениях образцов с использованием сажи (рис. 7 г) среди продуктов синтеза, полученных с выходом 14-15%, видны массивы МУНТ микрометровой длины с диаметрами 50-70 нм, основную массу которых составляют трубки с частицами катализатора внутри.

Структура нанотрубок, полученных с применением активных углей, сажи и кокса, изученная с использованием электронной микроскопии, подтверждена результатами рентгенофазового анализа.

По данным РФА, дифрактограммы синтезированных образцов являются типичными для углеродных материалов с низкой степенью упорядоченности. Поскольку органическая составляющая углей – смесь различных рентгеноаморфных компонентов, основная фаза представлена двумя характерными гало с центрами при  $2\theta \sim 23$  и  $43^\circ$ . Исследования показали, что микроволновая обработка смеси ферроцена с активированными углями, коксом и сажой приводит к изменению морфологии синтезированного углеродного материала. Помимо широких полос, характеризующих неупорядоченную структуру исходного материала, на рентгенограммах появляются ослабленные линии, соответствующие графитовой структуре от плоскостей при  $2\theta, ^\circ: \sim (26,5 \pm 0,05)$  и  $(44,5 \pm 0,05)$ , идентифицированные как  $002$  и  $101$  отражения, соответственно, что свидетельствует о формировании упорядоченных графитизированных структур (рис. 8).

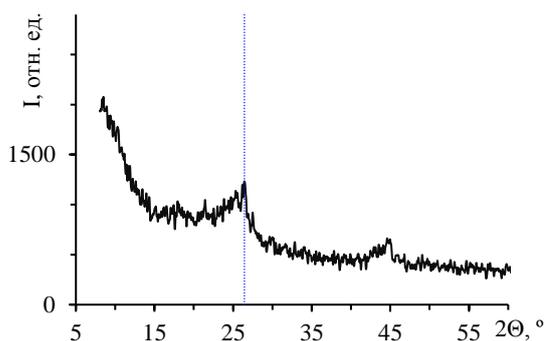


Рис. 8. Дифрактограмма продукта МВ обработки смеси кокса и ферроцена  
Fig. 8. Diffractogram of the product of MW processing of a mixture of coke and ferrocene

Рассчитанные по данным РФА межплоскостные расстояния, отвечающие основной фазе продуктов МВ обработки смесей активированных

углей различных марок, кокса и сажи с ферроценом, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Рассчитанная основная фаза продуктов МВ обработки смесей активированных углей различных марок, кокса и сажи с ферроценом

Table 2. The calculated main phase of the products of MW processing of mixtures of activated carbons of different grades, coke and carbon black with ferrocene

Тип углеродного материала	Параметр	Основная фаза
Активированный уголь марки АГ-3	$2\Theta$ (расч.), °	26,24
	$d_{(002)}$ , Å	3,394
-//- БАУ	$2\Theta$ (расч.), °	26,26
	$d_{(002)}$ , Å	3,394
Кокс	$2\Theta$ (расч.), °	26,44
	$d_{(002)}$ , Å	3,368
Сажа	$2\Theta$ (расч.), °	26,46
	$d_{(002)}$ , Å	3,369

Согласно проведенным вычислениям, межплоскостные расстояния основной фазы синтезированных образцов отвечают структурам многослойных углеродных нанотрубок.

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа и электронной микроскопии продуктов синтеза с использованием в качестве МВ акцепторов активных углей, кокса и сажи свидетельствуют о росте кристалличности углеродной матрицы под действием микроволн и формировании углеродного материала, содержащего в основном многослойные углеродные нанотрубки и разориентированные графеновые частицы.

В дальнейшем детальные исследования и оптимизация микроволнового синтеза МУНТ могут привести к новым инновационным разработкам по их использованию в современных технологиях.

#### ВЫВОДЫ

Исследованный ряд твердых углеродных материалов демонстрирует потенциал использования в роли микроволновых акцепторов в процессах синтеза углеродных наноструктур.

Эксперименты подтвердили высокие термотрансформирующие свойства изученных марок графитов. Различия в качественных характеристиках использованных марок графита с одинаковым фракционным составом не оказывают существенного влияния на процесс синтеза углеродных нанотрубок.

Установлена высокая микроволновая активность каменноугольного кокса в процессах МВ

синтеза углеродных наноструктур, которая находится на одном уровне с графитом и ТРГ и значительно превышает таковую для активных углей и сажи.

Продемонстрирована возможность применения разнообразных углеродных акцепторов с различной микроволновой активностью для синтеза углеродных наноструктур с заданной морфологией.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства, FRES-2023-0006».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, budget topic "Carbon nanoparticles with a given morphology: synthesis, structure and physico-chemical properties, FRES-2023-0006".

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Кузнецова Т.С., Бураков А.Е., Пасько Т.В., Буракова И.В., Дьячкова Т.П., Меметова А.Е. Физико-химические и сорбционные свойства нанокompозитного аэрогеля на основе модифицированных углеродных нанотрубок и графена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 66-76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726.  
Kuznetsova T.S., Burakov A.E., Pasko T.V., Burakova I.V., Dyachkova T.P., Memetova A.E. Physico-chemical and sorption properties of nanocomposite aerogels based on modified carbon nanotubes and graphene. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 3. P. 66-76 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726.
- Хан Ю.А., Дьячкова Т.П., Буракова Е.А., Сухинин А.А., Титов Г.А., Дегтярев А.А. Формирование гибридных частиц при взаимодействии углеродных наноструктур различной морфологии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 59-65. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.6907.  
Khan Yu.A., Dyachkova T.P., Burakova E.A., Sukhinin A.A., Titov G.A., Degtyarev A.A. Formation of hybrid particles in the interaction of different carbon nanostructures. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 59-65 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.6907.
- Vasudev H., Singh G., Bansal A., Vardhan S., Thakur L. Microwave heating and its applications in surface engineering: a review. *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. N 10. 102001. DOI: 10.1088/2053-1591/ab3674.

4. **Thostenson E.T., Chou T.-W.** Microwave processing: fundamentals and applications. *Compos. Pt. A: Appl. Sci. Manufacturing*. 1999. V. 30. P. 1055-1071. DOI: 10.1016/S1359-835X(99)00020-2.
5. **Chandrasekaran S., Ramanathan S., Basak T.** Microwave Material Processing – A Review. *AIChE J.* 2012. V. 58. N 2. P. 330-363. DOI: 10.1002/aic.12766.
6. **Zhang X., Rajagopalan K., Lei H., Ruan R., Sharma B.K.** An overview of a novel concept in biomass pyrolysis: microwave irradiation. *Sustain. En. Fuels*. 2017. V. 1. P. 1664-1699. DOI: 10.1039/C7SE00254H.
7. **Meredith R.J.** Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating. London: IEE. 1998. 380 p. DOI: 10.1049/PBPO025E.
8. **Zlotorzynski A.** The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1995. V. 25. N 1. P. 43-76. DOI: 10.1080/10408349508050557.
9. **Menéndez J.A., Arenillas A., Fidalgo B., Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E.G., Bermúdez J.M.** Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Process. Technol.* 2010. V. 91. N 1. P. 1-8. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.08.021.
10. **Kim T., Lee J., Lee K.-H.** Microwave heating of carbon-based solid materials. *Carbon Lett.* 2014. V. 15. N 1. P. 15-24. DOI: 10.5714/CL.2014.15.1.015.
11. **Hu H., Zhao Z., Zhou Q., Gogotsi Yu., Qiu J.** The role of microwave absorption on formation of graphene from graphite oxide. *Carbon*. 2012. V. 50. N 9. P. 3267-3273. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.12.005.
12. **Whittaker A.G., Mingos D.M.P.** Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995. N 12. P. 2073-2079. DOI: 10.1039/dt9950002073.
13. **Méndez U.O., Kharisova O.V., Rodríguez M.** Synthesis and morphology of nanostructures via microwave heating. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2003. V. 5. P. 398-402.
14. **Gonzalez E., Gonzalez F.** Synthesis of carbon nanotubes by microwave radiation. *Univ. Sci.* 2008. V. 13. N 3. P. 258-266.
15. **Vivas-Castro J.J., Rueda-Morales G., Ortega-Cervantez G., Ortiz-Lopez J.** Preparation of carbon nanotubes with iron nanowires inside using a simple microwave-based method. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2014. V. 25. N 6. P. 2835-2841. DOI: 10.1007/s10854-014-1949-4.
16. **Ortega-Cervantez G., Gomez-Aguilar R., Rueda-Morales G., Ortiz-Lopez J.** Microwave-assisted synthesis of sponge-like carbon nanotube arrays and their application in organic transistor devices. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2016. V. 27. N 12. P. 12642-12648. DOI: 10.1007/s10854-016-5397-1.
17. **Guo S., Dai Q., Wan Z., Yao H.** Rapid microwave irradiation synthesis of carbon nanotubes on graphite surface and its application on asphalt reinforcement. *Compos. Pt. B: Eng.* 2017. V. 124. P. 134-143. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.05.033.
18. **Cui L., Han X., Wang F., Zhao H., Du Y.** A review on recent advances in carbon-based dielectric system for microwave absorption. *J. Mater. Sci.* 2021. V. 56. N 18. P. 10782-10811. DOI: 10.1007/s10853-021-05941-y.
19. **Verma G., Ray K.P.** Design, Fabrication and Characteristics of Eco-Friendly Microwave Absorbing Materials: A Review. *IETE Technical Rev.* 2022. V. 39. N 4. P. 756-774. DOI: 10.1080/02564602.2021.1927865.
20. **Pentsak E.O., Gordeev E.G., Ananikov V.P.** Noninnocent nature of carbon support in metal/carbon catalysts: Etching/pitting vs nanotube growth under microwave irradiation. *ACS Catal.* 2014. V. 4. N 11. P. 3806-3814. DOI: 10.1021/cs500934g.
21. **Algadri N.A., Hassan Z., Ibrahim K., Bououdina M.** Effect of ferrocene catalyst particle size on structural and morphological characteristics of carbon nanotubes grown by microwave oven. *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. N 21. P. 12772-12782. DOI: 10.1007/s10853-017-1381-2.
22. **Algadri N.A., Ibrahim K., Hassan Z., Bououdina M.** Cost-effective single-step carbon nanotube synthesis using microwave oven. *Mater. Res. Express.* 2017. V. 4. N 8. 085602. DOI: 10.1088/2053-1591/aa817b.
23. **Bajpai R., Rapoport L., Amsalem K., Wagner H.D.** Rapid growth of onion-like carbon nanospheres in a microwave oven. *CrystEngComm.* 2016. V. 18. N 2. P. 230-239. DOI: 10.1039/c5ce01785h.
24. **Bajpai R., Wagner H.D.** Fast growth of carbon nanotubes using a microwave oven. *Carbon*. 2015. V. 82. P. 327-336. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.10.077.
25. **Curling M., Collins A., Dima G., Proud W.** Progress Towards Microwave Ignition of Explosives. *AIP Conf. Proc.* 2009. V. 1195. N 1. P. 486-489. DOI: 10.1063/1.3295180.
26. **Liu Y., Guo N., Yin P., Zhang C.** Facile growth of carbon nanotubes using microwave ovens: the emerging application of highly efficient domestic plasma reactors. *Nanoscale Adv.* 2019. V. 1. N 12. P. 4546-4559. DOI: 10.1039/C9NA00538B.
27. **Schwenke A.M., Hoepfener S., Schubert U.S.** Synthesis and Modification of Carbon Nanomaterials utilizing Microwave Heating. *Adv. Mater.* 2015. V. 27. N 28. P. 4113-4141. DOI: 10.1002/adma.201500472.
28. **Lee S.-H., Sridhar V., Jung J.-H., Kaliyappan K.** Graphene-Nanotube-Iron Hierarchical Nanostructure as Lithium Ion Battery Anode. *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 5. P. 4242-4251. DOI: 10.1021/nn4007253.
29. **Li Z., Yang B., Su Y., Wang H., Groeper J.** Ultrafast growth of carbon nanotubes on graphene for capacitive energy storage. *Nanotechnology*. 2016. V. 27. N 2. 025401. DOI: 10.1088/0957-4484/27/2/025401.
30. **Hu H., Zhao Z., Gogotski Yu., Qui J.** Compressible Carbon Nanotube-Graphene Hybrid Aerogels with Superhydrophobicity and Superoleophilicity for Oil Sorption. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2014. V. 1. N 3. P. 214-220. DOI: 10.1021/ez500021w.
31. **Sridhar V., Lee I., Chun H.-H., Park H.** Hydroquinone as single precursor for concurrent reduction and growth of carbon nanotubes on graphene oxide. *RSC Adv.* 2015. V. 5. N 84. P. 68270-68275. DOI: 10.1039/C5RA09871H.
32. **Nie H., Cui M., Russell T.P.** A route to rapid carbon nanotube growth. *Chem. Commun.* 2013. V. 49. N 45. P. 5159-5161. DOI: 10.1039/c3cc41746h.
33. **Poyraz S.** Microwave energy-assisted fabrication of hierarchically structured carbon nanotube/carbon fiber composites. *Uludag University J. of the Faculty of Engineering.* 2016. V. 21. N 2. P. 6-71. DOI: 10.17482/uujfe.33486.
34. **Yoon D.-M., Yoon B.-J., Lee K.-H., Kim H.S., Park C.J.** Synthesis of carbon nanotubes from solid carbon sources by direct microwave irradiation. *Carbon*. 2006. V. 44. N 7. P. 1339-1343. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.12.008.
35. **Zhang X., Liu Z.** Recent advances in microwave initiated synthesis of nanocarbon materials. *Nanoscale*. 2012. V. 4. N 3. P. 707-714. DOI: 10.1039/c2nr11603k.
36. **Omoriyekomwan J.E., Tahmasebi A., Zhang J., Yu J.** Formation of hollow carbon nanofibers on bio-char during microwave pyrolysis of palm kernel shell. *Energy Convers.*

- Manag.* 2017. V. 148. P. 583-592. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.06.022.
37. **Yan K., Sun X., Ying S., Cheng W., Deng Y., Ma Z., Zhao Y., Wang X., Pan L., Shi Y.** Ultrafast microwave synthesis of rambutan-like CMK-3/carbon nanotubes nanocomposites for high-performance supercapacitor electrode materials. *Sci. Rep.* 2020. V. 10. 6227. DOI: 10.1038/s41598-020-63204-3.
38. **Asnawi M., Azhari S., Hamidon M.N., Ismail I., Helina I.** Synthesis of Carbon Nanomaterials from Rice Husk via Microwave Oven. *J. Nanomater.* 2018. V. 2018. 2898326. DOI: 10.1155/2018/2898326.
39. **Караева А.Р., Урванов С.А., Казеннов Н.В., Митберг Э.Б., Мордкович В.З.** Особенности углеродных нанотрубок, полученных в присутствии металлоценов элементов VIII группы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 4-9. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6y.
40. **Karaeva A.R., Urvanov S.A., Kazennov N.V., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z.** Features of carbon nanotubes obtained in presence of metallocenes of group VIII elements. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 12. P. 4-9 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.6y.
- Veloz-Castillo M.F., Paredes-Arroyo A., Vallejo-Espinosa G., Delgado-Jiménez J.F., Coffey J.L., González-Rodríguez R., Mendoza M.E., Campos-Delgado J., Méndez-Rojas M.A.** Carbon nanotubes and carbon fibers in a flash: an easy and convenient preparation of carbon nanostructures using a conventional microwave. *Can. J. Chem.* 2019. V. 98. N 1. P. 49-55. DOI: 10.1139/cjc-2019-0244.

*Поступила в редакцию 22.04.2024*

*Принята к опубликованию 19.11.2024*

*Received 22.04.2024*

*Accepted 19.11.2024*